

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭60—20136

⑫ Int. Cl.⁴
G 01 N 21/73

識別記号

庁内整理番号
7458—2G

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月1日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 有機金属化合物のプラズマ分光分析

⑮ 特 願 昭59—130816
⑯ 出 願 昭59(1984)6月25日
優先権主張 ⑰ 1983年6月24日 ⑱ 米国(US)
⑲ 507597
⑳ 発 明 者 ラモン・エム・バーンズ
アメリカ合衆国マサチューセツ
ツ州ハドリー・マウント・ワー

ナー・ロード109
㉑ 発 明 者 イストヴァン・ベルテニイ
ハンガリー国ブタベスト・ハロ
ムゼツク21 1118
㉒ 出 願 人 チオコール・コーポレーション
アメリカ合衆国イリノイ州6060
6シカゴ・ノース・ワツカー・
ドライブ110
㉓ 代 理 人 弁理士 中村稔 外3名

明 細 書

1. 発明の名称 有機金属化合物のプラズマ分光
分析
2. 特許請求の範囲
- (1) (a) 揮発性の空気または水分に敏感なまたは発
火性の液体有機金属化合物の試料を指紋希釈
フラスコ中に挿入し、
(b) 実質上全試料を蒸発させ、
(c) この蒸気をプラズマ分光法により分析する
ことを特徴とする上記有機金属化合物の不純
物の分析法。
- (2) 不純物が揮発性ケイ素化合物である特許請求
の範囲(1)に記載の揮発性の空気または水分に敏
感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純
物の分析法。
- (3) 有機金属化合物がトリメチルガリウムである
特許請求の範囲(1)に記載の揮発性の空気または
水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化
合物の不純物の分析法。
- (4) プラズマが誘導結合プラズマである特許請求

の範囲(1)に記載の揮発性の空気または水分に敏
感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純
物の分析法。

- (5) 分光法が原子発光分光法である特許請求の範
囲(1)に記載の揮発性の空気または水分に敏感な
または発火性の液体有機金属化合物の不純物の
分析法。
- (6) キャリヤーガスとしてアルゴンを使う特許請
求の範囲(1)に記載の揮発性の空気または水分に
敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不
純物の分析法。

- (7) (a) 揮発性の空気または水分に敏感なまたは発
火性の液体有機金属化合物の試料を凍結した
水性酸に滴下することにより上記化合物の試
料を分解し、
(b) 分解した試料を水で希釈し、
(c) 希釈した分解した試料をプラズマ分光法に
より分析することを特徴とする上記有機金属
化合物の不純物の分析法。
- (8) 有機金属化合物がトリメチルガリウムである

特開昭60-20136(2)

特許請求の範囲内に記載の揮発性の空気または水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純物の分析法。

- (9) プラズマが誘導結合プラズマである特許請求の範囲内に記載の揮発性の空気または水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純物の分析法。
- (10) 分光法が原子発光分光法である特許請求の範囲内に記載の揮発性の空気または水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純物の分析法。
- (11) キャリヤガスとしてアルゴンを使う特許請求の範囲内に記載の揮発性の空気または水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純物の分析法。
- (12) 酸が塩酸である特許請求の範囲内に記載の揮発性の空気または水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純物の分析法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機金属化合物の分析、さらに詳しくは空気または水分に敏感なまたは発火性である有機金属化合物の分析に関する。

Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ族の金属アルキルはⅤおよびⅥ族の金属水素化物および金属アルキルと組合せて、化学蒸着により半導体材料および合金の形成に使われる。 $\mu\text{g/g}$ 範囲の汚染元素が形成される半導体材料の性質を完全に質えることができるから、上記の高度に反応性の有機金属化合物の純度水準は根本的に重要である。

しかし、これら有機金属化合物の極度の反応性は痕跡の不純物の分析を著しく困難にする。たとえば、トリメチルガリウムは空気および水分と発火的に反応する液体である点で典型的なものである。そこで、このような化合物の分析は不活性雰囲気中に行なう必要があり、または分析前に上記化合物を分解する必要がある。この両者の方法は従来の当該技術においては限定された成功のもとに使われてきた。

分解法は典型的には当該化合物および不純物の酸化物を形成することに関する。トリメチルガリウム(TMG)の1分解操作は少容量のTMGを数倍容量のヘキサンに添加し、ついで換気フード中で爆発遮蔽物の背後でTMGを分解する方法である。TMGのはじめの容量の約2倍容量の水を添加するまで、蒸留した脱イオン水を滴下する。ヒートガンを使ってヘキサンを蒸発させる。ヘキサンの蒸気が水蒸気により置換されたら、ヒートガンをトーチ(torch)に代え、自由流動性酸化物が発生するまで試料を約300~400°Cに加熱する。ついでこの酸化物を直流アーク発光分光法のような種々の熟知の技術により分析する。

別の分解操作は少アリのコートしたTMGを換気フード中で爆発遮蔽物の背後で単に燃焼することである。各アリのコートが燃焼を止めた後、追加のアリコートを同様に処理して、分析に十分な酸化物試料を得るようにする。

上記の両分解法は、酸化物生成熱が発生する大部分の揮発性酸化物の損失をまねき、また徐々に

酸化する物質が酸化物に変化する前に蒸発する可能性があるという限界になやむ。一回揮発性の不純物は化学蒸着中生成物に一併合体し易いことを考慮するとき、上記限界は特に問題となる。

別法は適当な有機溶剤(たとえばメチルイソブチルケトン、キシレン、メタノール/エタノール、またはトルエン)に溶かし、ついで噴霧化し、誘導結合プラズマ-原子発光分光法(ICP-AES)により分析することにより有機金属化合物の直接分析によって不純物を測定する試みであった。

噴霧器を使って分析しようとする試料と適当なガス、たとえばアルゴンとを混合する。試料が噴霧器の出口から噴出すると、分離した液滴が得られ、これはガス流内でICP装置へと続く。噴霧器に入る液体のわずかに約5~10%が、ICP装置内へはこぼれる大きさの個々の液滴を形成する。液体の残りはICP装置に入る液から単に離脱し、ドレインに送られ排められる。

この後者の方法は、ICP装置に入る液滴が試験する試料を代表することを假定しなければなら

ない欠点を有し、特に有機溶剤をTMCの分析に使う場合は上記のことはあてはまらない。また溶剤またはアナライトの蒸気は液滴として以外はICPに入らないことを假定する必要がある。

したがって、従来の当該技術に付随する欠点のない空気または水分に敏感なまたは発火性の有機金属化合物の分析法が必要である。

本発明は揮発性の空気または水分に敏感なまたは発火性の液体有機金属化合物の不純物の分析法である。1具体化においては、本発明は化合物の試料を指数希釈フラスコに挿入し、実質上全試料を蒸発させ、この蒸気をプラズマ分光法で分析することからなる。この具体化は揮発性不純物の測定に特に有用である。

別の具体化では、有機金属化合物の試料を凍結した水性酸に滴下することにより分解し、水で希釈し、ついでプラズマ分光法で分析する。この具体化は揮発性不純物の測定に特に有用である。

本発明の1具体化においては、分析しようとする有機金属化合物の試料を指数希釈フラスコに挿

特開昭60-20136(3)

入し、そこでプラズマ分光法で分析する前に実質上完全に蒸発させる。

上述のように、従来の当該技術においては、噴霧器を使って試料をICP装置に導入するための液滴をつくった。この方法はICP装置に入る少量割合の液滴が噴霧器に入る液体試料を覆うとの假定に基づいている。有機金属化合物中に存在する少なくともある種の不純物に対しては、上記假定は正しくないことが見出された。

特に、高揮発度のある種の有機ケイ素化合物は噴霧化中優先的に蒸発するようにみえる。この蒸気はついでキャリアーガスにより液滴とともに流し去られ、分析結果に誤って高いケイ素不純物の読みを生じる。しかし、この問題は従来認識されていなかった。

次の比較実験は測定した不純物の量に対する揮発度の効果を示す。各々の場合、ケイ素化合物の標準溶液をキシレン中でつくった。他の適当な溶剤はヘキサン、トルエン、メチルイソブチルケトンを含む。3種の化合物を次のように選ぶ。

比較試料A：テトラビニルシラン（TVS）（液体、式量136、沸点130℃）
比較試料B：テトラメチルシラン（TMS）（液体、式量88、沸点23℃）
比較試料C：ジフェニルシランジオール（DPS）（固体、式量216、融点130～150℃）

比較試料A～Cをキシレン中でケイ素0.5 p.p.m.、1.0 p.p.m.、2.0 p.p.m.に希釈した。試料AおよびBでは2回のくり返し、試料Cでは1回行なった。試験は商業上入手できるICP-AES装置（プラズマ サーム ジェネレータ、モデルHFS-5000D、ミニツマン・モノクロメータ、モデル310-SMP、1200 1/2000レーティング）で行ない、次の信号を測定した。

Siの濃度	測定信号 (nA/μA)					
	TVS		TMS		DPS	
	1	2	1	2		
0.5 ppm	0.14	0.14	4.7	4.5	0.032	
1.0 ppm	0.29	0.31	7.8	7.8	0.068	
2.0 ppm	0.58	0.63	16.6	16.5	0.14	
勾配 (nA/ppm)	0.29	0.32	8.1	8.1	0.073	

上記は校正曲線を得る標準法である。しかし、所定の勾配の単一の曲線を得る代りに、各化合物は異なる勾配を与え、最も揮発性の化合物（TMS）は最高の勾配を与え、一方最も揮発性の小さい本質的に不揮発性の化合物（DPS）は最小の勾配を与えた。勾配は測定感度の直接の尺度である。

不純物の測定に対する揮発度の効果のなおいっそうの証拠は、噴霧化したものと試料からの信号と第2試験で模擬試料として使ったものと試料のドレインから集めた噴霧化した試料からの信号を比較することによりわかる。結果は次の通りである。

特開昭60-20136(4)

溶 液	ケイ素の信号 (リアンペア)	
	もとの試料	擬似試料
キシレン	2.23	2.20
2 ppm Si (DPS)	2.65	2.68
2 ppm Si (TVS)	8.35	6.0
2 ppm Si (TMS)	101	10.5

もとの溶液からの信号と擬似試料として働くドレイン溶液からの信号は、ジフェニルシランジオール以外はかなり異なっており、ドレイン溶液中のケイ素濃度はもとの溶液よりも低く、ケイ素化合物の揮発度が噴霧器からのもとの試料に影響を与えていることを再度示している。

この問題を克服するために、本発明は指数希釈フラスコを使う。このようなフラスコは空気および水分に敏感で発火性の化合物中の不純物測定以外の目的に当業者は既知であり、このようなフラスコのどれも本法の実施において使用できる。たとえば、適当なフラスコは標準の調製に対し順次の希釈を避ける手段として、インマンらの、「指

数希釈フラスコによる液体溶液中のアナライトの校正曲線作製」、アブライド・スペクトロスコピー、36巻、2号、99~102頁(1982年)に記載されている。指数希釈フラスコの設計と使用の別の記載はリターらの「校正技術としての指数希釈」、アナリチカル・ケミストリー、48巻、3号、612~619頁(1976年)である。

しかし、本法により分析しようとする化合物の空気および水分感受性または発火性のために、第1図のような指数希釈フラスコを使うのが好ましい。指数希釈フラスコ10は、液体試料を隔膜14を通し注射器により注入した後フラスコ10の内側を均一雰囲気にするため磁気かくはん棒12を含んでいる。キャリアガスは不活性ガスであることができるが好ましくはアルゴンであり、これが止めコック16を通して入り、誘導結合プラズマのようなプラズマに通じる路上にある止めコック18を通し出る。止めコック16および18はフラスコ10をバージするためはじめは開けられ、ついで隔膜14を通し試料を添加するため閉じら

れる。ガスが止めコック16から止めコック18へと、すなわちフラスコ10のまわりを流れて、対照信号を与えまた試料採取を行なう前にフラスコ10内の試料を蒸発させるために、側管(図示してない)が配置してある。試料と接触する全材料は試料に対し不活性でなければならない。フラスコ10は好ましくはガラスからつくられ、止めコック16および18は好ましくはテフロンである。望むときはフラスコ10および種々の他の連結物もテフロンからつくることができる。

プラズマ処理前に試料を実質上完全に蒸発させることにより、試料は化学蒸着中使用する蒸気を一所凝縮に収束することが確保される。不純物の少量が希釈フラスコ内で蒸発しなくても、その低い蒸気圧は蒸着中たぶんほとんど蒸発しないから、化学蒸着による材料の製造に影響を与えそうもない。できるだけ多くの試料が蒸発することを確保するために、かくはん棒12を回転させるのに使う磁気かくはん板(図示してない)が加熱器と共に備えられている。トリノチルガリウムの場合に

は、フラスコを典型的には約40~約50℃に加熱する。適当な濃度の分析試料を得るために、約3μlを約270mlのフラスコに注入する。通常の原子プラズマ分光系と共に、フラスコ10を別の外部制御雰囲気なしに使用できる。

第2図は試験操作中少量の物質を貯蔵するための便利な容器を示す。容器20は、隔膜14を通しフラスコ10へ次に注入するため、注射器により試料を移すための隔膜22を有している。注射器の針の便利な溜を与えるために、容器20の腔部24は先細となりのびている。容器20はまた貯蔵シリンダー(図示してない)から容易に容器20に補充するために、すりガラスの口26を有している。

第3図は貯蔵シリンダー(図示してない)から容器20へ物質を移すのを容易にするアダプターを示している。アダプター30は貯蔵シリンダーに取付けるためのはめ合い32、および容器20のすりガラスはめ合い26に挿入するためのすりガラスはめ合い34を備えている。貯蔵シリンダ

ーから容器20へ物質を移す間不活性雰囲気を与えるために、アダプター30は管36および38を備えている。金銀対ガラスシール39がはめ合い32をアダプター30の残部に連結している。

本発明の分析法の別の具体化は試料の分解による間接分析である。不揮発性の不純物水準につき指示が必要とき、この具体化は一層みつうに使用される。しかし、従来の当該技術に対比して、本発明の間接分析は不純物の真の水準を一層厳密に測定する。

間接分析の試料の調製は第4図を参照することにより一層容易に記載できる。反応フラスコ40に酸溶液を加える。酸の選択は重要ではなく、好ましい酸は塩酸および硝酸である。液体窒素またはドライアイス/アセトンのような他の適当な冷媒を含むビーカー41によって、酸溶液を凍結状態に保つ。反応フラスコ40は2個のすりガラスの口42および44を備えている。口42は分解操作中生成するガスを排気するため除去できる栓を備えている。反応および排気は乾燥アルゴンま

たは窒素でバージした部屋で行なわれる。口44は滴下漏斗46を備えている。制御した不活性ガス雰囲気に対し小さな隙間を有する栓48が漏斗46にとりはずせるよう取付けてある。栓48の代りにアダプター30を挿入することによって、試料を貯蔵シリンダー（図示してない）から漏斗46へ移すためにアダプター30を使用できる。全集合体を不活性ガスでフラッシュし、ついで栓50を閉じた位置にして適当量の物質を貯蔵シリンダーから漏斗46へ移す。漏斗46に添加後、アダプター30を除去し、栓48と代える。酸溶液が凍結後、栓42とフラスコ40につける。

添加中栓52をとり除いて、漏斗46内の物質を滴下する。各滴の添加後、別の滴を添加する前に反応をおさめさせる。漏斗46内の全物質を添加したら、溶液を融かし、ついで、氷希釈のためビーカーへ移し、通常の噴霧化技術により分析する。

漏斗46にははじめに加える物質の量はわかっていないが、これは既知の標準ガリウム溶液との比

較により容易に決定され、ついでこの情報を不純物の水準の測定に使用できる。

指数希釈フラスコを使う直接分析は、分解後の間接分析と異なり、また有機金属化合物を溶かすためにキシレンまたはヘキサンのような有機溶剤を使う直接分析と異なる。分解を行なう場合、比較のための標準を見出すことは簡単であるが、完全に容易に分解する不純物だけを正確に測定できる。たとえば、テトラメチルシラン（TMGのありそうな汚染物）は強酸中でさえ極度に分解困難である。適当な標準を調節できるように不純物がよく固定されていれば、溶剤に溶解することで足りる。不純物がどの形か、たとえば有機金属かまたは無機物か知ることなしに不純物を測定できるのは、指数希釈フラスコを使うときだけである。これが決定的な利点である。

上記は誘導結合プラズマ（ICP）に関するものであったが、本法はDCプラズマまたはマイクロ波プラズマを利用する系でも有用である。同様に、上記は原子発光分光法（AES）に付したが、

本法は原子吸光分光法、原子けい光分光法、質量分光法でも有用である。

本発明をさらに完全に理解するように、次の実施例を示す。しかし、本発明は次の実施例で述べる特定の詳細に限定されないことを理解すべきである。

実施例1

本実施例は第1図に示したような指数希釈フラスコ（EDF）を使うことによる不純物の直接分析を示す。注射器により、トリメチルガリウム（TMG）3μlを予めアルゴンガスでバージしてある約270mlのEDFに、第2図のような容器から移した。EDFは密気かくはん棒を含んでおり、約40〜50℃に加熱した。

試料を蒸発させた後、調整を通り流れているアルゴンガスを約0.6l/分のキャリヤーガス速度で指数希釈フラスコを通し流れるように向け、それによって試料をICP-AES装置に供給した。原子発光スペクトルの251.6nmにあらわれるケイ素線の比較により、ケイ素濃度を測定した。

指数希釈フラスコは連続的に一層希釈の蒸気が分析に供給されるようにし、これから既知希釈の試料との比較によって試料濃度を測定できる。指数希釈フラスコによりできる曲線およびその解釈法は上記で引用したインマンらにより記載されている。分析している試料中に存在するケイ素量を指示するために、希釈曲線に適切な数学的適合を許すには30秒が減衰の最適時間であることがわかった。校正技術としての濃度に対する指数関係は上記のリターらにより記載されている。

実施例2

本実施例は水性媒体中での間接分析を示す。上記の方式で、TMC約1~1.5mlを0.5 N HCl 30 mlに滴下することにより分解した。ついでHCl溶液を融かし、最終溶液の酸性度を約0.6~0.7 Nに調整した。ガリウム化合物が完全に溶解後、溶液を100 mlフラスコに移し、蒸留水を希釈した。水相に移した正確なTMC量はわからないから、通常の標準ガリウム水溶液を使いICP-AES技術により測定した。

いる。

ICP-AES分析の見地から、溶液試料は不揮発性とみなされる。噴霧化前と後（すなわちドレインから回収した試料）に測定した元素の信号は許容誤差範囲内で各回同一値を与えたからである。

次のアナライズすなわちアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、銅、鉄に対し噴霧化前後のTMC水溶液を検査した。正味の信号は同一であり、蒸発現象は行っていないことを示した。TMCの直接蒸気分析に従いTMCの最も重要な汚染物であるケイ素は揮発形であることが知られており、そこでそれを測定する試みはなされていない。

次の表は単一元素水溶液および2% TMC溶液の検出限界の3倍に基づき、トリメチルガリウムからのこれらの元素の検出限界を示す。バックグラウンド信号の標準偏差、係数0.03、ケイ素標準溶液の正味の信号および感度から検出限界を計算した。

特開昭60-20136(6)

水との反応後TMCの分解が完全であることを確かめるため、次の実験を行なった。上記のような分解TMCを含む水溶液の既知容量を蒸発乾固し、沈殿が白色となるまで濃硝酸数滴および30% H₂O₂数アリコートで処理した。沈殿をついで1% HNO₃で溶かし、前と同じ容量まで希釈した。溶液中の酸の高濃度は信号を弱め、感度を減らすことが知られている。従って、酸の高濃度は避けるべきであり、1 Nまたはそれ以下の溶液が好ましい。処理前後の溶液のガリウムおよび炭素濃度を比較した。結果を次に表にした。

溶 液	ガリウム濃度	炭素の信号
蒸留水	< 40 ng/ml	3.4 nA
処理前のTMC	14.0 ng/ml	124 nA
処理後のTMC	14.2 ng/ml	7.3 nA

処理前後の溶液のガリウム濃度は本質的に同一であるから、また炭素の信号そこで溶液の含量は蒸留水空白試験のそれに近いから、これは有機ガリウムが水との反応により完全に分解しており、揮発性TMCは水相に残っていないことを意味して

元 素

TMC中の検出限界

アルミニウム	5 μg/g
鉄	2 μg/g
マグネシウム	0.2 μg/g
銅	2 μg/g
カルシウム	0.1 μg/g

実施例3

本実施例は異なる源からの3種のTMC試料に対する直接分析と間接分析の比較を与える。実施例2の技術を使いすべての列挙した不純物を間接的に、また実施例1の技術を使いケイ素を直接的に、3種の試料につき分析した。結果を次にまとめた。

試料	間 接 法 元素濃度 (μg/g)						直接法**
	Al	Fe	Ca	Cu	Mg	Si	
3 1	48*	2	80	5	2	8	9
3 2	24	2	26	2	2	7	6
3 3	5	11	8	2	1	27	43

* 試料31のアルミニウム濃度はμg/gでは

特開昭60-20136(7)

なくパーセントである。

※※ 直接法によるケイ素の測定は $\mu\text{g}/\text{ml}$ であり、TMGの密度($1.1\text{g}/\text{ml}$)で割ることに
よりこれを $\mu\text{g}/\text{g}$ に変えた。

本発明を種々の好ましい具体例に関し記載したが、本発明の精神から離れることなく種々の変形、置き換え、省略、変更が可能であることは当業者には明らかである。従って、本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定されることが意図されている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本法で使う指数希釈フラスコの側面図である。

第2図は空気中で空気または水分に敏感なまたは発火性の物質を試料採取するための容器の側面図である。

第3図は貯蔵容器から空気または水分に敏感なまたは発火性物質の試料を移すためのアダプターの側面図である。

第4図は本発明の別の具体化に従い空気または水分に敏感なまたは発火性物質の試料を分解する装置の側面図である。

